Über Bz=Chinolin=merkaptane.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Fritz Schick

aus

Mülhausen i. Els.

ACAD.
LUDW.RAT.
BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.

1912.

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0142

Nachdem durch zahlreiche Untersuchungen Ehrlich[1] und Baumann[2] und außerdem auch Lang[3] und die Heymannsche Schule in Gent[4] die Wirkung des Schwefels oder der Sulfogruppe bei der Einführung in organische Substanzen festgestellt hatten, untersuchte fernerhin Edinger[5] mit einer Reihe von Mitarbeitern die Wirkung des Schwefels auf die Stammsubstanzen der Alkaloide, speziell auf die für den Physiologen wichtige Körperklasse des Chinolins und Akridins.

Die Einführung der Sulfhydrylgruppe in das Chinolin im besonderen hat J. Roos[6] über einige Py-Oxy-chinoline versucht und durch Reaktion mit Phosphorpentasulfid Verbindungen erhalten, welchen entsprechend die Thiolgruppe im Pyridin substituiert war. Durch die gleiche Reaktion, aus Bz-Oxy-chinolinen im Benzolkern substituierte Merkaptane zu erhalten, gelang überhaupt nicht.

Edinger[7] hat dann einen Weg aufgefunden, auf dem erst die Darstellung dieser Bz-Merkaptane ermög-

---

[1] Ehrlich, Therapeut. Monatshefte 1887. — Paul Ehrlich: Zur Bedeutung der substituierten Sulfosäuregruppen.

[2] Gepaarte Schwefelsäureester.

[3, 4] Edinger, Deutsche Med. Wochenschrift 1903, No. 29 und Zeitschr. f. klin. Medizin 59, II. H. 2—4.

[5] Edinger und Lubberger, J. p. Ch. 54. 340; Edinger J. p. Ch. 54, 354 56, 273; Edinger und Treupel, Münchn. Med. Wochenschr. 1900, No. 21, 22, 39; Edinger und Arnold J. p. Ch. 64, 182, 471, Weil, Frbg. Dissertationen.

[6] B. B. 21, 619.

[7] B. B. 41, 937.

licht wurde. Von ihm und seinen Mitarbeitern[1] ist in der Folgezeit dann eine größere Reihe von Arbeiten ausgeführt worden, welche die Darstellung und Untersuchung dieser Bz-Merkaptane zum Gegenstand hatten. So sind von diesen Merkaptanen in allen vier möglichen Stellen substituierte Vertreter und dabei solche mit einem weiteren Substituenten im Benzolkern dargestellt worden. Einzig das unsubstituierte m-Chinolinmerkaptan war bis jetzt noch nicht erhältlich, da die entsprechende m-Chinolinsulfosäure, obwohl von Claus[2] als in geringer Menge erhalten angegeben, später niemals mehr aufgefunden werden konnte, so daß ihre Existenz als zweifelhaft angesehen werden muß.

Das Gebiet in der Richtung auszubauen, Bz-Merkaptane mit substituiertem Pyridinkern darzustellen und zu untersuchen, war die Aufgabe vorliegender Studien. — Schon bei den ersten Untersuchungen über Bz-Chinolinmerkaptane waren merkwürdige Färbungserscheinungen beobachtet, und im Laufe weiterer Untersuchungen[3] wurde festgestellt, daß sie mit der Stellung der Merkaptangruppe zusammenhängen. Das gleichzeitige Auftreten von verschiedenen Modifikationen scheint zum Teil bedingt zu sein durch die Fähigkeit, Wasser zu binden. In einigen Fällen konnte jedoch ein solcher Zusammenhang nicht festgestellt werden, und man zieht zur Erklärung der verschiedenen Modifikationen auch andere Gründe heran, worüber man in der Arbeit von E. Simon[4] Mitteilungen findet.

[1] B. B. 42, 4313, Edinger und Bühler, Frbgr. Dissertationen, Wolff, Kochmann, E. Simon, Glück, Pearson, Wenzel (1908—1911).

[2] J. p. Ch. (2) 37, 261.

[3] u. a. Wenzel, Frbgr. Dissertationen 1911, S. 23.

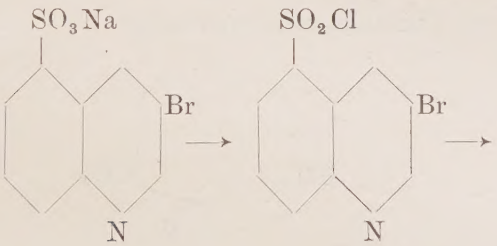
[4] Frbgr. Dissertationen 1910.

Theoretischer Teil.

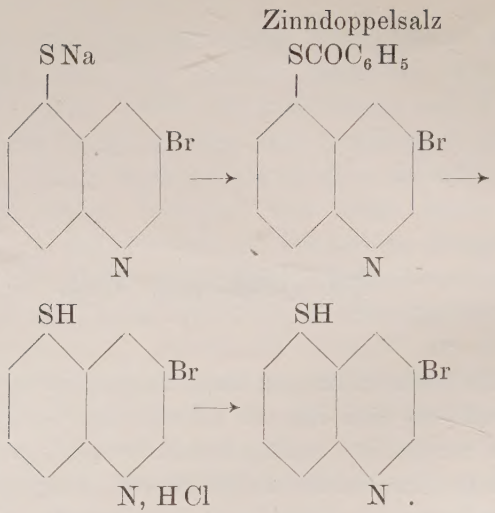
Zu Untersuchungen über Py-substituierte Bz-Merkaptane bot sich das von Claus und Collischonn[1] zuerst dargestellte, später von Edinger[2] auf anderem Wege erhaltene β-Bromchinolin als Ausgangssubstanz.

Für einen Vertreter eines Alkyl-Py-substituierten Chinolins wurde das Chinaldin gewählt.

Die genannten Chinoline erschienen vor allem auch deshalb als Ausgangsmaterialien zweckmäßig, da für beide schon Sulfonierungsmethoden bekannt und die Sulfosäuren untersucht waren[3]. — Die Darstellung der Bz-Chinolinmerkaptane nach dem von Edinger angegebenen Wege wird durch die folgende Skizzierung in ihrer Reaktionsfolge wiedergegeben (wobei als Beispiel das β-Bromchinolin-ana-merkaptan gewählt ist).



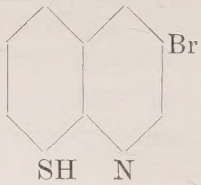
[1], [2], [3] Siehe Experimenteller Teil, S. 10.



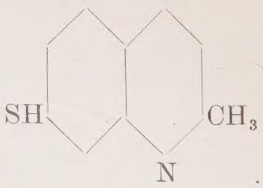
In vorliegender Arbeit wurden auf diese Weise dargestellt und untersucht:

das β-Bromchinolin-ana-merkaptan,

das β-Bromchinolin-ortho-merkaptan



und das Chinaldin-meta-merkaptan



Aus dem Ergebnis der Untersuchungen seien folgende Angaben hervorgehoben:

1. Es hat sich gezeigt, daß die im Pyridinkern substituierten Bz-Merkaptane gegenüber den anderen eine besondere Charakteristik nicht zeigen. Das in β-Stellung stehende Bromatom scheint jedoch im Charakter der β-Bromchinolinmerkaptane eine stärkere Acidität zu bewirken in der Weise, daß die sauren Eigenschaften der SH-Gruppe so verstärkt sind, daß sich das Merkaptan mit Kohlensäure aus alkalischer Lösung nicht abscheiden läßt.

2. Von den Beobachtungen über die Modifikationen der untersuchten Merkaptane ist zu erwähnen, daß bei den Bromchinolinmerkaptanen, bei beiden Isomeren, zwei Modifikationen beobachtet wurden, ohne daß bei einem ein Wassergehalt nachgewiesen werden konnte. (Siehe experimenteller Teil und vergl. die entsprechenden Angaben über das ana-Merkaptan des o-Toluchinolins[1].) Bei dem Chinaldin-m-Merkaptan wurden zwei Modifikationen beobachtet, die sich durch den Gehalt von einem Molekül Wasser unterscheiden.

3. Bemerkenswert wegen ihrer geringen Löslichkeit sind die salzsauren Salze beider isomeren Bromchinolinmerkaptane und schließlich auch deren Natriumsalze.

---

[1] Simon, Frbgr. Dissert. 1910.

Experimenteller Teil.

I.

Über die Darstellung von β-Bromchinolin.

Zur Darstellung von β-Bromchinolin sind zwei Methoden bekannt:

1. Die Methode von Claus und Collischonn[1, 2, 3, 4], vervollkommnet durch das sehr zweckmäßige Verfahren zur Trennung des β-Bromchinolins und des Chinolins von Howitz[5], bietet den Vorteil, absolut reines Bromchinolin zu liefern. Das Einleiten von Bromwasserstoff und das spätere Abspalten von Bromwasserstoff machen das Verfahren jedoch für größere Mengen umständlich und zeitraubend.

2. Edinger[6] erhielt durch Erhitzen von Chinolin und Bromschwefel β-Bromchinolin neben wenig Tribromchinolin. Bei weiteren Untersuchungen wurde gefunden, daß Brom und Schwefel bei der Siedetemperatur des Bromschwefels die gleiche Reaktion geben. Diese Reaktion wurde zur Darstellung des Ausgangsmaterials für vorliegende Untersuchungen angewandt.

Es war notwendig, die Methode für die Darstellung

[1] Claus und Collischonn, B. B. 19, 2763.
[2] Claus und Decker, J. f. pr. Ch. 39, 301.
[3] Decker, J. f. pr. Ch. 45, 47.
[4] Claus und Howitz, J. f. pr. Ch. 50, 232.
[5] Lehmann, Inaug.-Diss. Freiburg 1908.
[6] J. f. pr. Ch. 54, 355 ff.

größerer Mengen Materials näher auszuarbeiten, und es seien hier ausführliche Angaben darüber gemacht.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, daß das mittels der Schmelze von Brom und Schwefel mit Chinolin erhaltene Mono-Bromchinolin ein höher gebromtes Produkt, unter Umständen in erheblicher Menge, enthält. Diese machten sich bei der Rektifikation des gewonnenen Produkts bemerkbar, wobei nach kurzem Destillieren ein Teil des Destillates im Kondensationsrohr erstarrte. Es wurden nun Versuche gemacht, das Tribromchinolin nachträglich zu entfernen und ferner durch Änderung der Reaktionsbedingungen von vornherein die Bildung des Nebenprodukts zu vermeiden oder wenigstens herabzumindern.

Da bei der erwähnten Trennung von Chinolin und Monobromchinolin mittels Salpetersäure das Tribromchinolin nicht zurückgehalten wird, wurde versucht, dies durch vorsichtiges Ausziehen der Schmelze in der Kälte anstatt in der Wärme und mit verdünnter an Stelle von konzentrierter Salzsäure zu erzielen. Doch ist das Tribromchinolin noch basisch genug, um auch dadurch aus der Schmelze mit ausgezogen zu werden. Das Tribromchinolin läßt sich nun zwar aus den salzsauren Lösungen mit Wasser fällen; doch es erwies sich als undurchführbar, dies bis zur annähernd vollständigen Abscheidung fortzusetzen. Schließlich wurde die Trennung mit fraktionierter Wasserdampfdestillation ausgeführt.

Bei den Versuchen nun, einen günstigen Verlauf der Reaktion in der Bromschwefelschmelze zu erzielen, wurde gefunden, daß die Bildung von Tribromchinolin hauptsächlich von den Bedingungen abhängt, unter welchen das Brom dem Gemisch von Schwefel und Chinolin zugesetzt wird: Wird das Brom vorsichtig zugegeben und jede stärkere Erwärmung des Gemisches vermieden, so wird die Bildung von Tribromchinolin stark herabgemindert, während bei schnellem Zufließenlassen des

Broms, auch bei guter Kühlung und lebhaftem Rühren, relativ sehr viel Nebenprodukt entsteht. — Auf Grund der geschilderten Erfahrungen arbeitet man am besten nach folgender Methode: Man verwendet zur Reaktion berechnete Mengen von 1 Mol. Chinolin, 3 Mol. Brom und 3 Mol. Schwefelblüte (wobei man etwa von 50 bis 100 g Chinolin ausgeht). In einem Erlenmeyer-Kolben von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt verrührt man zunächst die Schwefelblüte mit dem Chinolin zu einem dünnen Brei und läßt nun aus einem Tropftrichter Brom sehr langsam unter Umrühren und Eiskühlung zufließen. Wenn alles Brom zugeflossen ist, rührt man die Masse noch einige Zeit durch; dann beginnt man das Gefäß im Ölbad langsam zu erhitzen. Man hält die Temperatur von 180° während 2 Stunden genau ein und steigert sie darauf später noch kurze Zeit auf 200°. Sodann bringt man das erkaltete Reaktionsgemisch in eine Schale, verrührt unter Erwärmen mit fast konz. Salzsäure und wiederholt dieses Ausziehen mit heißer Salzsäure mehrmals. Die salzsauren Lösungen, die man vorher einengt, werden alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Zuerst geht das nicht in Reaktion getretene Chinolin, dann das Monobrom- und schließlich Tribromchinolin über; dieses letztere beobachtet man daran, daß im Kühler und in den Vorlagen sich neben dem übergegangenen Öl ein weißer Beschlag zeigt und mitunter weiße Nadeln auskristallisieren. Fraktionen, in welchen sich das Tribromchinolin zeigt, werden nicht weiter verwendet; man legt daher, um große Verluste zu vermeiden, nach einiger Zeit nur kleinere Gefäße vor. Die reinen Fraktionen werden mit Äther extrahiert, dieser wird abdestilliert und das vorliegende Gemisch von Chinolin, Monobromchinolin und geringer Menge von Tribromchinolin nun zunächst durch die erwähnte Trennung mittels Salpetersäure von Chinolin befreit. Das aus dem sal-

petersauren Salz durch Alkali wieder befreite, nun noch wenig Nebenprodukt enthaltende Bromchinolin wird nochmals einer fraktionierten Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus den reinen Fraktionen gewinnt man wie oben das Öl, das man einer Rektifikation unterwirft, wobei man das bei 276° übergehende reine β-Bromchinolin gesondert auffängt. Die Ausbeute, auf 100 g Chinolin berechnet, betrug ungefähr 70 g.

Über die Sulfosäuren des β-Bromchinolins.

Die Methode von Edinger zur Darstellung von Bz-Chinolin-merkaptanen geht, wie schon erwähnt, von den entsprechenden Sulfosäuren aus. Es sollten als Grundlage für diese Untersuchungen der Merkaptane des β-Bromchinolins die Arbeiten von Claus und Schmeisser[1] dienen, welche zum Gegenstand die Darstellungsweisen, Trennungsmethoden und Charakterisierung der β-Bromchinolinsulfosäuren haben. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden nun aber bei den gemäß der erwähnten Vorschriften ausgeführten Arbeiten die dort von Schmeisser und Claus[1] gemachten Angaben nicht in vollem Umfange bestätigt gefunden. Dies wird zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß jene Angaben auf Grund von Versuchen mit relativ viel geringeren Mengen festgestellt worden waren. Die daher notwendigen erneuten Untersuchungen, deren Ziel in erster Linie in der Auffindung einer Trennungsmethode für die beiden isomeren Sulfosäuren bestand, hatten folgendes Ergebnis:

In Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten

[1] Claus und Schmeisser: Sulfosäuren des γ-Bromchinolins; J. f. pr. Ch. 40, 447 ff. Im „Beilstein“ richtig unter 3-Brom-8-(5) Sulfonsäure geführt

wurde zunächst festgestellt, daß man beim Schütteln von β-Bromchinolin mit der 5fachen Menge (Gewicht) rauchender Schwefelsäure (30—40% Anhydrid) und darauf folgendem etwa 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zwei Sulfosäuren nebeneinander erhält, im Verhältnis von 2 Teilen der o-Säure und 1 Teil der ana-Säure. Die Ausbeute an umkristallisierten Sulfonsäuren zusammen betrug etwa 120 g aus 100 g β-Bromchinolin.

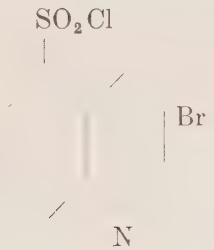
Außer dieser Methode geben Claus und Schmeisser folgende Vorschrift an: „Setzt man das Erwärmen auf dem Wasserbade länger fort, so nimmt die Menge der o-Sulfonsäure immer mehr ab, und man erhält schon nach 6—8 Stunden nur noch die eine γ-Brom-ana-sulfonsäure." Im Gegensatz hierzu wurden bei diesen Untersuchungen nach der genannten Methode auch bei den verschiedensten Änderungen der Versuchsbedingungen immer Gemische erhalten: Es wurde versucht, durch Fortsetzen des Erhitzens über 8 Stunden eine vollständige Umsetzung in ana-Sulfosäure zu erreichen, doch gelang es dabei nur, das Verhältnis der ortho-Säure zur ana-Säure von 2 : 1 in 1 : 3 umzuwandeln, selbst wenn man das Erhitzen auf 14 Stunden ausdehnte und nachträglich noch während 3 Stunden die Temperatur auf 130 – 140° erhöhte. Schließlich wurde die Konzentration des Oleums geändert und mit solchem von 50%, 20% und 10% SO_3-Gehalt sulfoniert — (das jeweils aus 50 – 70%igem Oleum durch berechnete Verdünnung und mit Kontrolle durch das Aräometer eingestellt wurde) — doch wurden in allen Fällen Gemische erhalten, wobei außerdem die Ausbeuten bei Anwendung von niedriger-prozentigem Oleum viel geringer ausfielen.

So war die Darstellung einheitlicher Sulfonsäuren allein auf eine Trennungsmethode angewiesen. Claus

und Schmeisser[1] geben nun einen Weg zur Trennung an: „sie lassen sich sehr leicht trennen durch ihr Verhalten gegen Alkohol. Die Nadeln lösen sich sehr leicht in 96 % igem Alkohol auf, die Blättchen sind darin auch beim Erwärmen fast unlöslich.“ Diese Trennungsmethode ist jedoch unscharf, ganz besonders bei großem Überschuß der ortho-Sulfosäure, und zur Trennung großer Mengen undurchführbar. Es wurde gefunden, daß die Löslichkeit der o-Säure in Alkohol beim Erwärmen unter Umständen beträchtlich ist und daß die Löslichkeit beider Säuren sehr von den relativen Mengen abhängt. Ferner wurde beobachtet, daß schon bei 40° sich ortho-Säure löst und daß erst bei Zimmertemperatur die Säure annähernd unlöslich in Alkohol ist. Die Löslichkeiten der beiden Säuren in Alkohol zeigen jedoch immerhin große Unterschiede, einer fraktionierten Kristallisation aus Alkohol wurde aber eine solche aus Wasser vorgezogen. In diesem Lösungsmittel sind die Säuren leichter löslich, und wenn der Unterschied in den Löslichkeiten auch nicht sehr groß ist, so läßt sich dennoch eine fraktionierte Kristallisation aus Wasser durchführen.

II.

Sulfochlorid und Sulfamid der ana-Sulfosäure.



[1] loc cit.

Aus der Sulfosäure wurde durch Neutralisieren der wässerigen Lösung mit Natronlauge das Natriumsalz hergestellt. Die Lösung wird eingedampft und das gebildete Salz bei 120—130° im Trockenschrank gut getrocknet. —

Das trockene Natriumsalz wird mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid in einem Mörser innigst verrieben. — Die Reaktion wurde im allgemeinen in Portionen von 15 g Natriumsalz und 20 g Phosphorpentachlorid angesetzt. — Das Gemisch wird in einem Ölbad langsam erhitzt. Die Reaktion tritt meistens zwischen 80° und 90° ein, was sich durch Sintern der Reaktionsmasse und reichliches Überdestillieren von Phosphoroxychlorid zu erkennen gibt. Man leitet dabei während der ganzen Dauer einen mäßigen Strom von Kohlensäure über das Gemisch und läßt die Temperatur bis 130° langsam weitersteigen. Nach 1—2 Stunden ist die Reaktion beendet.

Zur Reingewinnung des Sulfochlorids verfährt man so, daß man das erkaltete Reaktionsgemisch mehrfach mit Eiswasser in einem Mörser verreibt; darauf wird abfiltriert, der Rückstand in Wasser suspendiert und mit Äther das Chlorid ausgeschüttelt. Durch Kristallisation aus ätherischen Lösungen erhält man schwach gefärbte Prismen vom F.P. 82°. —

Zur Umsetzung des Sulfochlorids in das Amid

wurde das Chlorid mit Ammoniumkarbonat im Überschuß gemischt und in einem Porzellantiegel im Luftbad vorsichtig erwärmt. Die Schmelze wurde mit Chloroform ausgezogen. Aus Alkohol erhält man das Amid in Nadeln (F. P. 256°), die mit dem von Claus und Schmeißer auf etwas andere Weise erhaltenen Produkte übereinstimmen.

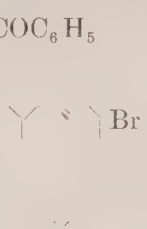
Zinndoppelsalz des ana-Merkaptans.

Zur Reduktion des Sulfochlorids verwendet man das bei der Reaktion mit Phosphorpentachlorid erhaltene Rohprodukt. Man verreibt das Reaktionsgemisch sofort mehrmals mit konz. Salzsäure in einem Mörser und filtriert über Watte, Asbest und Glaswolle, noch besser aber über gut passende Stücke von gewobenem Asbest im Büchner-Trichter.

Zu der Lösung des Sulfochlorids in nicht zuviel konz. Salzsäure wird dann unter Eiskühlung eine Lösung der dreifachen Menge frischen Zinnchlorürs in wenig konz. Salzsäure zugegeben. Dieses Zusetzen des Reduktionsmittels muß allmählich und unter Vermeidung jeder stärkeren Erwärmung geschehen; es tritt sonst leicht Zersetzung ein, die sich durch Schwefelwasserstoffentwicklung zeigt. Das Zinndoppelsalz fällt körnig, als goldgelbes sammetweiches Pulver von kristallinischer Struktur aus. Man saugt das Produkt, nach einigem Stehen in Eis, scharf über Filter von gewobenem Asbest ab. Man entfernt die anhaftende Salzsäure möglichst durch Pressen auf Ton und im Vakuum. Die Ausbeute beträgt ungefähr 15 g Reduktionsprodukt aus 15 g Natriumsalz. Das Salz ist ziemlich beständig; seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Umsetzung des Reduktionsprodukts mit Benzoylchlorid.

(Schotten-Baumannsche Reaktion.)



Das Zinndoppelsalz wird durch Verreiben mit heißem Wasser und Zusatz von ziemlich konz. Ätznatron in einer Reibschale zerlegt, in Lösung gebracht und darauf von Rückständen abfiltriert. Man führt diese Operationen möglichst rasch aus, verarbeitet vorteilhaft immer nur kleine Mengen unter Anwendung von relativ viel heißem Wasser und schützt die empfindlichen alkalischen Lösungen beim Filtrieren durch Kohlensäure vor der Oxydation durch Luftsauerstoff; dies kann in der Weise geschehen, daß man einfach über der Nutsche einen gewöhnlichen größeren Trichter beweglich anbringt, durch welchen man reichlich Kohlensäure (am besten aus einer Bombe) leitet. — Beim Filtrieren der alkalischen Lösungen scheidet sich öfters ein flimmernder, kristallinischer Niederschlag aus; es handelt sich dabei um das etwas schwer lösliche Natriummerkaptid. — Die klaren gelbgefärbten Filtrate werden schnell in Eis gebracht, tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt und heftig geschüttelt. Man setzt bis zur Entfärbung zu, vermeidet dabei einen Überschuß von Benzoylchlorid und filtriert das körnig ausgeschiedene Produkt nach längerem Stehen ab. — Man erhält durchschnittlich das halbe Gewicht des angewandten Zinndoppelsalzes als Benzoylprodukt. —

Zur Reinigung wird das rohe Benzoylprodukt mit verdünntem Alkali ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert: Lange weiße Nadeln, F.P. 173—174°.

Analyse:

($C_{16}H_{10}ONBrS = 344{,}13$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1631 g	0,1142 g $BaSO_4$ 0,0880 g AgBr
0,1500 g	v = 6,0 ccm N, t = 26°, b = 741 mm

Berechnet:	Gefunden:
S: 9,32 %	9,6 %
Br: 23,23 %	23,06 %
N: 4,07 %	4,3 %

Das Merkaptan und dessen salzsaures Salz.

SH

Br

N

Man kann die Verseifung des Benzoylprodukts im Rohr vornehmen, indem man 3 Stunden auf 130—140° erhitzt und dabei auf rund 4 g etwa 10 ccm konz. und 5 ccm verd. Salzsäure anwendet. Es genügt jedoch völlig, in einem Kolben mit Rückflußkühler zu verseifen, worin die Reaktion in 4 Stunden beendet ist. Man verseift auch hier in Teilen von nur wenigen Grammen mit der schon angegebenen Konzentration von Salzsäure; doch gibt man in diesem Falle nach einiger

Zeit noch wenig konz. Salzsäure nach und erhitzt im Anfang vorsichtig. Die Hydrolyse setzt bald ein; die Lösung färbt sich gelb und bei stärkerem Sieden scheiden sich im Kühler reichlich Kristalle von Benzoesäure ab. Gegen Ende der Reaktion wird die Lösung klar und tiefgelb. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich lange Nadeln der Benzoesäure und bald auch starke gelbe Prismen ab.

1. a) Zur Gewinnung des Merkaptans selbst wird die abfiltrierte salzsaure Lösung unter Einleiten von Kohlensäure bei Eiskälte tropfenweise mit sehr konz. Alkali bis zur schwachsauren Reaktion abgestumpft. Unter deutlichem Farbenumschlag beginnt die Lösung sich zu trüben, und nach kurzer Zeit scheiden sich schwach (rötlichviolett) gefärbte Nadeln ab. Beobachtet man den Vorgang unter dem Mikroskop, so konstatiert man zunächst eine Ausscheidung von gefärbten Öltropfen, diese werden bald von feinen Nadeln durchsetzt und schließlich findet man meistens nur noch Nadeln vor. —

Die Fällungen, die man auf die beschriebene Weise erhielt, waren gering. Öfter scheiden sich hierbei schon kurz nach dem Einbringen in Eis und geringem Zusatz von Alkali schwach gelbgefärbte Nadeln aus. Diese Nadeln geben zwar Reaktionen eines Merkaptans, es handelt sich aber nicht um freies, sondern um salzsaures Merkaptan, das unten näher beschrieben wird.

b) Aus alkalischen Lösungen ließ sich das Merkaptan auch bei den verschiedensten Änderungen der Konzentrationen durch Kohlensäure nicht abscheiden. — Mit Salzsäure ließ sich durch vorsichtiges Neutralisieren eine Abscheidung von farblosem Merkaptan in geringer Menge bewirken.

2. Anwendung von Natriumacetat führte zum gleichen Ergebnis wie 1a; weitere Mittel, wie Natriumsulfit, Essigsäure führten nicht zum Ziel.

3. Eine brauchbare Methode zur Gewinnung von Merkaptan ergab sich erst bei der Untersuchung des salzsauren Salzes. Es hat sich nämlich gezeigt, daß weitaus die größte Menge an Merkaptan nach der Verseifung aus der salzsauren Lösung als salzsaures Salz auskristallisiert und mit der Benzoesäure zurückbleibt, und daß sich aus diesem Salz mit Natriumacetat das Merkaptan (in farbloser Modifikation) gut gewinnen läßt. Man wird deshalb zur Gewinnung von reinem Merkaptan in der Weise verfahren, daß man die Lösung bei der Verseifung möglichst konzentriert hält, aus dem Filterrückstand die Benzoesäure mit trockenem Äther auszieht, das reine Salz mit konzentrierten Lösungen von Natriumacetat in der Wärme zerlegt und das Merkaptan in der Kälte sich ausscheiden läßt. —

Über die violette Modifikation lassen sich genaue Angaben nicht machen, da sie sich nur in geringer Menge und unreiner Form gewinnen ließ; vor allem waren quantitative Untersuchungen unmöglich. Das rohe Produkt schmilzt bei 83—85°. In Übereinstimmung mit Angaben von E. Simon[1] wurde auch hier eine leichte Oxydierbarkeit der gefärbten Modifikation wahrgenommen; es gelang z. B. nicht, sie aus Alkohol umzukristallisieren; es wurden dabei fast nur Nadeln von Disulfid erhalten.

Beiden Modifikationen ist ein eigentümlicher Geruch eigen, der besonders beim Erwärmen mit Wasser, mit welchem sie flüchtig sind, stärker auftritt.

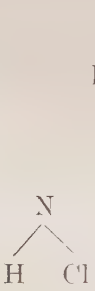
Die farblose Modifikation läßt sich aus Benzol (im Vakuum) umkristallisieren und wird in Form gelblicher Nadeln erhalten. F.P. 97°.

Das Merkaptan löst sich in Wasser sehr wenig, in Ligroin und Äther ziemlich schwer, leicht in Benzol,

[1] Freiburger Dissertationen 1910, Elise Simon.

Alkohol, Aceton und Eisessig. Bei den Löslichkeitsversuchen beobachtet man des öfteren beim Erwärmen und beim Zugeben von Wasser deutliche Farbenumschläge.

Das salzsaure Salz des Merkaptans kristallisiert in großen Prismen von tiefgelber Farbe; aus weniger konzentrierten Lösungen erhält man es in feinen Nadeln. Der Schmelzpunkt des frisch bereiteten Salzes liegt bei 202°. Konstitution:



Analyse:

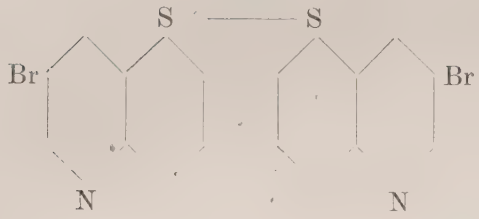
($C_9H_7NSBrCl = 276{,}52$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1638 g	0,1360 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 11,60 %	11,41 %

Natriummerkaptid.

Das Natriumsalz erhält man aus konzentrierten, eisgekühlten Lösungen des Merkaptans in Natronlauge als goldflimmernde Blättchen. (Siehe Zerlegung des Zinndoppelsalzes.)

Disulfid.



Aus alkalischen Lösungen des Merkaptans erhält man durch Einleiten von Luft — schneller beim Zugeben von Ferricyankalium — das Disulfid als weißen, voluminösen, flockigen Niederschlag. Es löst sich in Alkohol schlecht, besser in Eisessig, gut in Äther; aus diesem wurde es umkristallisiert und in geblichen Nadeln erhalten. Auch löst es sich als Chinolinderivat glatt in Säuren. F.P. 151°.

Analyse:

($C_{18}H_{10}N_2S_2Br_2 = 478{,}18$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,0820 g	0,0804 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 13,38 %	13,47 %

Benzoylester.

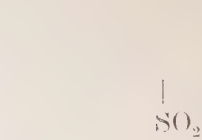
Bei der Darstellung von Thioestern erreicht man ganz glatte und schnelle Umsetzungen, wenn man reines trockenes Merkaptan in absolut alkoholischen Lösungen mit bestimmtem Gehalt an Natriumalkoholat löst und

dazu eine absolut alkoholische Lösung des entsprechenden Halogenids in berechneter Menge bringt. Die Kuppelung tritt oft schon in der Kälte ein, was sich durch Abscheidung von Natriumsalz und durch Farbenumschläge anzeigt, und wird dann oft nach kurzem Erwärmen vollständig. In den meisten Fällen wird man die Reaktionslösungen mit heißem Wasser versetzen, um das anorganische Salz in Lösung und das gebildete Produkt zur vollständigen Ausscheidung zu bringen.

Auf diese Weise wurde hier der Benzoylester gebildet. Umkristallisiert aus Alkohol zeigten die erhaltenen Nadeln in Übereinstimmung mit dem auf anderem Wege erhaltenen Produkt (siehe Zerlegung des Zinndoppelsalzes S. 18) den F.P. 173—174°.

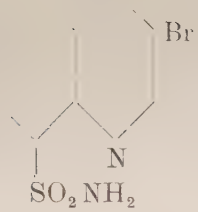
III.

Chlorid und Amid der o-Sulfosäure.



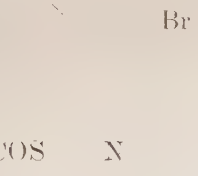
Aus der o-Sulfosäure wird durch genaues Neutralisieren das Natriumsalz hergestellt, das beim Eindampfen bald vollständig in Nadeln[1] auskristallisiert. Die Darstellung des Chlorides ist jener der ana-Sulfosäure gleich. Bei etwas warmen Materialien setzt hier die Reaktion schon bei 75° ein. Das Sulfochlorid[1] (Blättchen) schmilzt bei 130°; das daraus erhaltene Amid

[1] Claus und Schmeißer, loc. cit.



scheidet sich aus Chloroform in Nadeln aus und wurde aus Wasser umkristallisiert. Die feinen weißen Nadeln haben den F.P. 213°.

Darstellung des Merkaptans und Benzoylierung nach Schotten-Baumann.



Das Zinndoppelsalz des ortho-Merkaptans, welches genau, wie auf S. 17 beschrieben, dargestellt wurde, ist von zitronengelber Farbe. Die Ausbeuten wurden hier bis zu 20 g von 15 g Natriumsalz gesteigert.

Bei der Zerlegung des Zinndoppelsalzes verwendet man nur kleinere Mengen und zerlegt mit viel heißem Wasser. Die Ausbeuten an Benzoylprodukt betrugen 50% des angewandten Zinndoppelsalzes; es scheidet sich bei vorsichtigem Arbeiten in reiner, weißer, körniger Form aus. Das rohe Produkt kristallisiert man aus Alkohol oder auch aus Äther um. Gelbliche Blätter vom F.P. 127°.

Analyse:

($C_{16}H_{10}ONBrS = 344{,}13$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1516 g	0,1032 g $BaSO_4$ 0,0848 g AgBr
0,1456 g	0,0792 g AgBr
0,1214 g	v = 4,9 ccm N, b = 745 mm, t = 30°

Berechnet:	Gefunden:
S: 9,32 %	9,35 %
Br: 23,23 %	23,81 %
	23,15 %
N: 4,07 %	4,27 %

Das ortho-Merkaptan.

Die Verseifung vollzieht sich hier in gleicher Weise wie beim isomeren Ester. Man arbeitet in möglichst konzentrierter Lösung und läßt diese nach der Verseifung längere Zeit in der Kälte stehen. — Wie bei dem ana-Merkaptan wurden auch hier zwei Modifikationen des Merkaptans beobachtet:

a) Beim Verdünnen des Filtrats der salzsauren Lösung mit Wasser tritt leicht Dissoziation des Salzes ein; nach einigem Stehen scheidet sich aus der verdünnten Lösung das Merkaptan selbst in violetten Flocken aus. Wird die salzsaure Lösung in der Kälte mit Natriumacetat versetzt, so kristallisiert das salzsaure Salz aus; wird nun Natronlauge vorsichtig zugesetzt, so scheidet sich ebenfalls nach einiger Zeit das Merkaptan in der violetten Modifikation ab. Untersuchungen

über diese violette Modifikation sind dadurch erschwert, daß, abgesehen davon, daß die Bedingungen für die Ausscheidungen der violetten Formen sich nicht immer treffen lassen, das Merkaptan in dieser Modifikation außerordentlich empfindlich gegen Oxydation durch Luft ist, was wieder mit den Beobachtungen beim ana-Merkaptan und den dort erwähnten früheren Untersuchungen übereinstimmt.

b) Bei der Gewinnung der weißen Modifikation machte man sich auch hier die Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes zunutzen.

Das nach der Verseifung des Benzoylesters auskristallisierte salzsaure Salz wird im Vakuum-Exsikkator getrocknet und durch Äther von Benzoesäure befreit. Darauf übergießt man das Salz mit Wasser und beobachtet alsdann, wie sich bald nach dem Übergießen das gelbe Salz entfärbt; wenn man die Operation wenige Male wiederholt, so ist die Abspaltung der Salzsäure vollständig. Den farblosen amorphen Rückstand von freiem Merkaptan löst man nun in möglichst wenig Eisessig unter Erwärmen und scheidet aus der heißen Lösung mit heißem Wasser das Merkaptan aus. Nach einigem Stehen in der Kälte filtriert man ab und gewinnt aus der Mutterlauge eine zweite Fraktion. Man erhält das Merkaptan in langen, fast farblosen Nadeln, die getrocknet eine durchaus beständige Form des Merkaptans darstellen. Die Ausbeuten an salzsaurem Salz und entsprechend die an freiem Merkaptan sind gut, so wurden z. B. von 6 g Benzoylprodukt 4 g reines Salz erhalten.

Läßt man das Merkaptan aus Eisessig langsam auskristallisieren, so erhält man starke, glänzende, gelbe Nadeln. In ähnlichen mehr oder minder gefärbten Formen erhält man das Merkaptan u. a. aus folgenden leichtlösenden Lösungsmitteln: Benzol, Ligroin, Chloroform, Äther, Methyl- und Äthylalkohol und Chinolin.

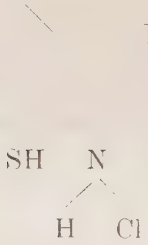
Wird das Merkaptan mit Wasser erwärmt, so schmilzt es vor dem Sieden des Wassers zu Öltropfen; kocht man weiter, so tritt unter schwacher Färbung des Wassers geringe Lösung ein, andererseits verflüchtigt sich ein Teil mit Wasserdampf. Läßt man die Lösung wieder abkühlen, so erstarren die Öltropfen kristallinisch und erweisen sich als unverändertes Merkaptan. Die Schmelzpunktbestimmungen aller Kristallisationen ergaben stets einen F.P. von 85°.

Analyse.

($C_9H_6NSBr = 240{,}09$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1714 g	0,1716 g $BaSO_4$
0,0988 g	0,0968 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 13,34 %	13,75 %
	13,46 %

Salzsaures Salz des o-Merkaptans.



Das salzsaure Salz des Merkaptans, besonders seine Gewinnung, ist bereits erwähnt. Dieses Salz der ortho-Verbindung erweist sich als weniger beständig; es spaltet leicht, auch in trockenem Zustand, Salzsäure

ab. Zu quantitativen Bestimmungen ist es daher nötig, das Salz gleich nach dem Abfiltrieren schnell zu trocknen und bald nach dem Entfernen der Benzoesäure zu verwenden. Sein Verhalten gegen Wasser ist schon bei der Gewinnung des Merkaptans selbst erwähnt. — Das Salz stellt gelbe große Kristallkonglomerate dar, die sich aus einzelnen dicken Blättchen zusammensetzen. Der Schmelzpunkt des frisch bereiteten Salzes liegt bei 162° und verändert sich schnell.

Analyse:

(C_9H_7NBrCl = 276,52)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1354 g	0,1156 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 11,6%	11,73%

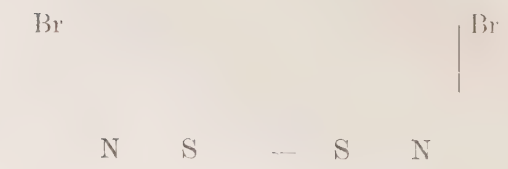
Natriummerkaptid und andere Metallsalze.

a) Kühlt man ziemlich konzentrierte wässerige alkalische Lösungen von o-Merkaptan in Eis ab, so scheidet sich bald das Natriummerkaptid in Form gelber Kristalle ab. Diese Ausscheidungen sind auch bei der Zerlegung des Zinndoppelsalzes beobachtet worden. — Dieses Natriumsalz kristallisiert dimorph. Meistens wird das Salz in flimmernden Blättchen erhalten; manchmal

jedoch unter scheinbar den gleichen Bedingungen in langen gelben Nadeln. Die Blättchenform stellt die stabilere Form dar. — Die Nadelmodifikation wurde nach einigem Stehen in Eis durch Rühren quantitativ in die andere Form übergeführt. Die Umwandlung kann man auch durch Einimpfen erreichen. Die entgegengesetzte Umsetzung ist nie beobachtet worden. Gleichzeitig nebeneinander kristallisieren die beiden Formen nie aus. Das Salz läßt sich ohne Veränderung bis 320° erhitzen.

b) Schon beim ana-Merkaptan waren Farbreaktionen mit Nickel beobachtet worden. Versuche beim o-Merkaptan ergaben, daß dieses ein charakteristisches rotes Nickelsalz gibt, das schon in sehr verdünnten Lösungen in Flocken ausfällt. Man vermeide deshalb beim Arbeiten mit Merkaptan, besonders wenn dieses feucht ist, Nickelspatel zu verwenden. Neben farblosen Fällungen mit Hg-, Ag-Salzen wurden gefärbte auch mit Pb-, Co-, Fe-, Cu-Salzen erhalten.

Disulfid.



Das o-Disulfid wurde nach den beim ana-Isomeren angegebenen Methoden in weißen Flocken erhalten. Dieses Disulfid zeichnet sich durch besondere Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aus und bereitete zunächst bei der Kristallisation Schwierigkeiten. In Chinolin löst es sich relativ gut. Es war jedoch nicht nötig, aus reinem Chinolin umzukristallisieren; ein

reichlicher Zusatz von Chinolin zu Eisessig, der das Disulfid allein schon etwas löste, genügte, um die Löslichkeit wesentlich zu erhöhen. Aus solchen Auflösungen kristallisierte das Disulfid in Prismen aus. Man kann es auch aus diesen Lösungen mit Wasser ausscheiden, wobei dann feine, spitz geschnittene Nadeln auskristallisieren. Es ist notwendig, nach dem Filtrieren solcher Lösungen die Kristalle mit Alkohol nachzuwaschen. Glänzende Nadeln vom F.P. 267°.

Das Disulfid entsteht auch beim Erwärmen des Na-Merkaptids mit organischen Substanzen von oxydativer Wirkung, wie Dinitrobenzol, in alkoholischer Lösung. Es wurden so gelbliche Nadeln vom F.P. 267° erhalten, die, mit der anders erhaltenen Substanz gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

Analyse:

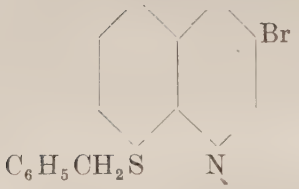
($C_{18}H_{10}N_2S_2Br_2$ = 478,18)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,2088 g	0,2072 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 13,38 %	13,63 %

Benzoylester.

Die Kondensation des Natriummerkaptids mit Benzoylchlorid geht in der Kälte vor sich. Das Produkt scheidet sich oft erst ölig aus — besonders bei geringem Überschuß von Benzoylchlorid —, wird aber durch Schütteln mit Alkohol kristallinisch. Die Kristalle schmelzen übereinstimmend mit dem vorher erhaltenen Zwischenprodukt bei 127°.

Benzyläther.



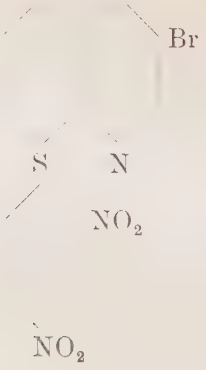
Beim Zugeben berechneter Mengen von Benzylchlorid zur absolut alkoholischen Lösung von Na-Merkaptid tritt unter Entfärbung und Kochsalzausscheidung sofort Reaktion ein, die nach kurzem Erwärmen beendet ist. Der Äther ist ziemlich schwer löslich und fällt schon teilweise mit dem Kochsalz aus. Weiße Nadeln vom F.P. 169°.

Analyse:

($C_{16}H_{12}BrNS = 330{,}06$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,2046 g	0,1426 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 9,69 %	9,58 %

Kondensation mit 1-, 2-, 4-Dinitrochlorbenzol.



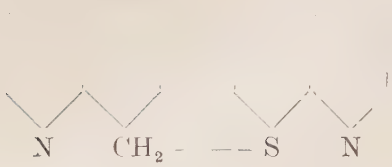
Beim Zusammengeben absolut alkoholischer Lösungen berechneter Mengen von Dinitrochlorbenzol und Na-Merkaptid tritt unter geringem Erwärmen momentan Kondensation und Ausscheidung des schwerlöslichen Produkts ein. Die gelben Nadeln des Thioäthers lassen sich aus Eisessig umkristallisieren. F.P. 252°.

Analyse:

($C_{15}H_8N_3O_4BrS = 406{,}1$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,200 g	0,1138 g $BaSO_4$
Berechnet:	**Gefunden:**
S: 7,88 %	7,82 %

Chinozyl-o-Thioäther.



Äquimolekulare Mengen des Natriummerkaptids und des von Steuer[1] dargestellten ω-Brom-o-Toluchinolins treten leicht in Reaktion, wobei das Kondensationsprodukt teilweise sofort mit dem Bromnatrium ausgeschieden wird. Nach genügendem Zugeben von heißem Wasser erhält man den Chinozyläther vollständig in farblosen Prismen ausgeschieden. Der Äther löst sich

[1] Freiburger Dissertationen 1907/08.

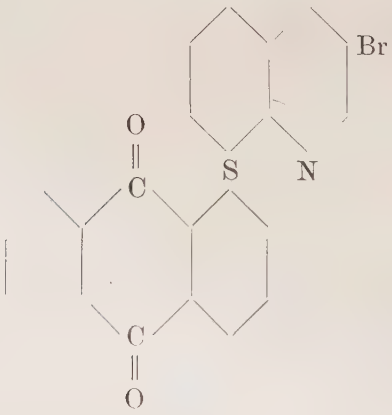
beim Erwärmen in Eisessig; ihn daraus durch Wasser auszuscheiden, empfiehlt sich jedoch nicht, vielmehr läßt man ihn aus reinem Eisessig sich langsam in langen Nadeln ausscheiden. Die Kristallisation läßt sich auch mit Chloroform, in welchem sich das Produkt leicht löst, ausführen. Man erhält farblose, meist kurze, starke, seltener nadelfeine Prismen. F.P. 180°.

Analyse:

($C_{19}H_{13}N_2BrS = 381$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1846 g	0,1116 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 8,41 %	8,31 %

Kondensation mit α-Chloranthrachinon.



Die Kondensation mit α-Chloranthrachinon wurde ebenfalls in absolutem Alkohol vorgenommen. Bei der begrenzten Löslichkeit des Chloranthrachinons in diesem

Lösungsmittel müssen relativ große Mengen von letzterem zur Lösung angewandt werden. Nach kurzem Erwärmen des Gemisches der Lösungen von äquimolekularen Mengen von Natriummerkaptid und Chloranthrachinon tritt ein Farbenumschlag nach Orange ein. Bei längerem Erhitzen am Rückflußkühler scheidet sich das Reaktionsprodukt in prächtigen, goldgelben, seideglänzenden Nadeln aus. Nach dem Entfernen des Kochsalzes wird das in Alkohol sehr schwer lösliche Produkt aus Eisessig, worin es sich ziemlich gut löst, umkristallisiert. F.P. 287°.

Analyse:

($C_{23}H_{12}NBrSO_2 = 446{,}1$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,2002 g	0,1138 g $BaSO_4$
0,1112 g	0,0592 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S: 7,17 %	(7,8 %)
	7,31 %

IV.

m-Chinaldinsulfosäure.

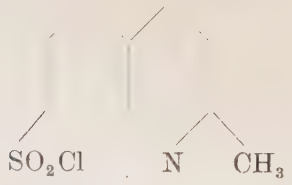
Zur Darstellung der m-Chinaldinsulfosäure haben Doebner und Miller[1] eine Methode angegeben, nach welcher man von Chinaldin ausgehend neben wenig anderen Isomeren diese Sulfosäure erhält. Gleichzeitig wird dabei angegeben, wie man die m-Sulfosäure aus dem Gemisch von Isomeren frei erhält. Diese Vorschriften erwiesen sich als sehr zweckmäßig und es

[1] B. 17, 1709 ff.

wurde das Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen in guter Ausbeute gewonnen. — Bezüglich der Konstitution der Sulfosäure sei aus der genannten Arbeit folgende Stelle zitiert: „Die Konstitution dieser β-Sulfosäure ist bisher noch nicht mit Sicherheit erwiesen, indessen ist die Vermutung begründet, daß sie die Sulfogruppe in dem Benzolrest des Chinaldins und zwar wie die entsprechende Sulfosäure des Chinolins in Metastellung[1] enthält. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie das später beschriebene β-Oxychinaldin (232 bis 234°)."

Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert und die Säure so in „diamantglänzenden", rein weißen Kristallen erhalten. Daraus wurde durch exaktes Neutralisieren mit Natronlauge das leichtlösliche Natriumsalz hergestellt, das, nachdem es durch Eindampfen der Lösungen fest gewonnen war, sorgsam im Trockenschrank bei 130° getrocknet wurde. Hierbei vermeide man das Erhitzen über die angegebene Temperatur, da sich das Salz erst rot, dann dunkel färbt und scheinbar Zersetzung erleidet.

Sulfochlorid der m-Chinaldinsulfosäure und dessen Reduktionsprodukt.



Die Darstellung des Sulfochlorids aus der Sulfosäure und die darauf folgende Reduktion stellen die

[1] Siehe Theoretischer Teil, S. 6.

schwierigsten Punkte bei der Darstellung des Merkaptans dar. Es war eine ganze Reihe von Versuchen notwendig, um die Bedingungen aufzufinden, bei welchen die Reaktionen einen einigermaßen günstigen Verlauf nehmen.

Nach folgender Methode wurden die besten Resultate erzielt: Man geht von durchschnittlich 10 g gut getrocknetem Natriumsalz aus. Dieses wird in einer trockenen Reibschale innigst mit der dreifachen Menge Phosphorpentachlorid verrieben und im Ölbad sehr vorsichtig erwärmt. Bei 65—75° setzt die Reaktion meistens ein; man erwärmt langsam auf 90° und leitet dabei trockene Kohlensäure in schwachem Strome über das Gemisch. Man steigert nach $1^1/_2$—2 Stunden die Temperatur auf 110—115°. Diese Grenze überschreite man auf keinen Fall. Tritt beim Steigern der Temperatur zum Beginn Dunkelfärbung ein, so nimmt man eine Weile den Kolben aus dem Ölbad heraus, tritt sie gegen Ende der Reaktion ein, so unterbricht man das Erhitzen. Das Gemisch wird nach dem Erkalten in einer Reibschale mit konzentrierter Salzsäure verrieben; sodann filtriert man die salzsauren Lösungen in der früher angegebenen Weise[1]. Die klare, grüngefärbte Lösung des Sulfochlorids läßt man zu einer möglichst konzentrierten Lösung der vierfachen Menge frischen Zinnchlorürs langsam, unter guter Kühlung in Eis, zufließen. Bei normalem Verlauf scheidet sich sofort das Zinndoppelsalz als feinkörniges, grünes Pulver aus. Nach etwa einstündigem Stehen im Eis saugt man das gefällte Salz scharf ab und befreit es von anhaftender Salzsäure. Die Ausbeuten, die auf diese Weise erhalten wurden, waren durchschnittlich die Hälfte des Gewichts des angewandten Natriumsalzes. — Unter Umständen scheidet sich bei der Re-

[1] Seite 17.

duktion ein viel heller, mehr gelb gefärbtes Zinndoppelsalz ab.

Einen ungünstigen Verlauf kann die Reduktion dadurch nehmen, daß sich das Salz zu Klumpen zusammengeballt und verharzt ausscheidet, was jedoch selten, aber z. B. bei umgekehrtem Zusammenbringen der betreffenden Lösungen beobachtet wurde. Solches Produkt liefert später auch unreines, harzhaltiges Benzoylprodukt.

Will man das Sulfochlorid selbst gewinnen, so verfährt man, wie früher schon angegeben, so, daß man die Phosphorverbindungen mit Eiswasser entfernt und nach dem Extrahieren mit Äther den letzteren abdestilliert. Man erhält das Chlorid alsdann als kristallinische Masse, welche aus Chloroform oder aus Alkohol umkristalliert wird. (Blättchen vom F.P. 157°.)

Analyse:

($C_{10}H_8NSO_2Cl = 241{,}6$)

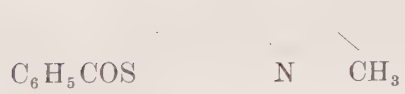
Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1300 g	0,1190 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 12,58 %	13,245 %

Zur besseren Charakterisierung des Sulfochlorids sollte dessen Amid dargestellt werden. Die dahingehenden Versuche führten aber zu anderen Ergebnissen: Das Sulfochlorid wurde in bekannter Weise, die in zahlreichen anderen Fällen zu Amiden führte, mit Ammoniumkarbonat zur Reaktion gebracht. Die erhaltene Schmelze wurde mit Cloroform ausgezogen und das daraus ausgeschiedene Produkt zweimal aus Alkohol umkristallisiert, wobei große glänzende Blätt-

chen vom F.P. 219° erhalten wurden. Eine Stickstoffbestimmung ergab jedoch einen um mehrere Prozente zu niederen Wert, ebenso eine Schwefelbestimmung. Bei den nun angestellten Versuchen wurde durch die Beilsteinsche Probe Chlor in der Substanz nachgewiesen und durch eine quantitative Analyse ein beträchtlicher Gehalt an Chlor gefunden. — In der Vermutung nun, daß vielleicht durch Erwärmen der Schmelze mit Chloroform eine Reaktion eingetreten sei, wurden die Versuche dahin geändert, daß die Schmelze, die übrigens mehrmals hintereinander ausgeführt wurde, nun nicht mit Chloroform, sondern mit Alkohol ausgezogen wurde; aus diesem wurde das Produkt mehrmals umkristallisiert und schließlich eine Substanz erhalten, deren Prüfung zeigte, daß auch sie Chlor enthielt und den Schmelzpunkt 219° hatte; bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes beider Substanzen erwiesen sie sich identisch. (F.P. 219°.) Eine Erklärung des Chlorgehalts durch Einwirkung des Chloroforms ist somit ausgeschlossen.

Benzoylierung des m-Merkaptan-Zinndoppelsalzes

(nach Schotten-Baumann).



Das wie oben durch Reduktion des Sulfochlorids mit Zinnchlorür erhaltene grüne Zinndoppelsalz wird in kleinen Teilen in bekannter Weise zerlegt, wobei es sich vorübergehend rot, die Lösung dann gelb färbt.

Die unter Luftabschluß filtrierte stark alkalische Natriummerkaptidlösung wird unter Kühlung und andauerndem Schütteln mit Benzoylchlorid versetzt, bis bei vollständiger Entfärbung keine Ausscheidung von Benzoylester mehr stattfindet, wobei sich dieser in grobkörniger Form in guter Ausbeute abscheidet. Man filtriert das Produkt nach einiger Zeit ab und wäscht es mit heißem Wasser aus. Es löst sich in Alkohol (96 %) außerordentlich leicht und wird aus Ligroin umkristallisiert, woraus man den reinen Ester in Prismen vom F.P. 127° erhält.

Analyse:

($C_{17}H_{13}NSO = 279$)

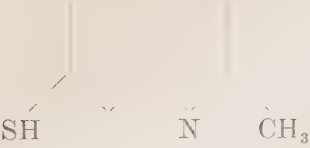
Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,2113 g	0,1790 g $BaSO_4$
0,1232 g	v = 6,3 ccm, t = 23°, b = 746 mm
Berechnet:	Gefunden:
S: 11,49 %	11,64 %
N: 5,09 %	5,62 %

Salzsaures Salz des Benzoylesters.

Die Ausscheidung des Benzoylproduktes geschieht nicht immer in der geschilderten Form. Die Benzoylprodukte scheiden sich manchmal schmierig ab und enthalten mehr oder weniger Harz. Die Entfernung dieser Verunreinigung gelingt mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwierig. Ein viel besserer Weg wurde in der Reinigung über das salzsaure Salz gefunden, das aus dem rohen Produkt mit verdünnter Salzsäure in der Kälte zu erhalten ist. Man beachte dabei, daß

man nur sehr wenig verdünnte Salzsäure verwenden darf. Das Salz scheidet sich meistens in großen, farblosen Nadeln aus. Nach einiger Zeit färben diese sich rötlich; nach längerem Stehen in der Lösung tritt weitergehende Spaltung ein, so daß rotes Merkaptan sich abzuscheiden beginnt. Man filtriert deshalb möglichst bald ab: die Abscheidung des Salzes findet nach kurzer Zeit, bei günstiger Konzentration momentan statt. Das Salz beginnt bei 137° zu sintern und schmilzt gleichmäßig und vollständig bei 213°. — Aus diesem Salz läßt sich der Ester leicht durch Zerlegen mit Wasser und wenig Sodalösung in weißen Flocken erhalten. Bei Verwendung zur Verseifung darf das Benzoylprodukt geringe Verunreinigungen auch an Harz enthalten, da diese, wie man sehen wird, vor der Ausfällung des Merkaptans entfernt werden können.

Das m-Chinaldinmerkaptan.



Das Benzoylprodukt wird am Rückflußkühler mit einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter und verdünnter Salzsäure gekocht. Die Verseifung geht ziemlich leicht vor sich, was schon an der baldigen reichlichen Abscheidung von Benzoesäure zu erkennen ist. Nach dem Erkalten stumpft man die Säure zunächst mit Soda oder Bikarbonat ab und macht schließlich mit konz. Natronlauge alkalisch; hierbei wird eine etwaige harzige Verunreinigung ausgeschieden.

Man filtriert die empfindliche alkalische Lösung

schnell ab und leitet unter Eiskühlung Kohlensäure ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Merkaptan in schönen roten Nadeln ab. Man filtriert die Nadeln, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie auf Ton in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Der Schmelzpunkt der so getrockneten Kristalle liegt bei 128°. (Die Schmelze des Merkaptans ist hellgelb gefärbt; beim Abkühlen färbt sie sich schnell wieder rot, und die wieder erstarrte Substanz erweist sich als unverändertes Merkaptan.)

Im Wasser ist das Merkaptan mit roter Farbe erheblich löslich, weshalb man besser aus möglichst konzentrierten Lösungen mit Kohlensäure fällt. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther, ist es leicht löslich. Bei den Lösungsmitteln, die das Merkaptan, wie es meistens der Fall ist, mit roter Farbe lösen, wurde sehr oft beobachtet, daß schon nach kurzer Zeit die Färbung in eine hellgelbe umgeschlagen war. Aus diesen Lösungen schied sich beim Zusatz von Wasser ein farbloses Öl aus. Die Versuche, das Merkaptan zu kristallisieren, fanden auf diese Weise zunächst Schwierigkeiten, da sich das rote Merkaptan offenbar in den Lösungen zu verändern schien. Weitere Versuche führten in folgender Weise schließlich zum Ziel: das rote Merkaptan wurde in möglichst wenig Methylalkohol unter Erwärmen schnell gelöst und die tiefrote Lösung im Vakuum eingeengt. Nach kurzer Zeit schieden sich aus der Lösung prächtig rote, lange Nadeln aus. Schmelzpunkt und Analyse ergaben, daß es sich um die gleiche Substanz handelt, die beim Ausfällen erhalten worden war, und die zwar, wie später analytisch bestimmt wurde, ein Molekül Wasser enthält. (F.P. 128°.) — Um das Merkaptan zu charakterisieren, war es vor allem notwendig, die Frage nach dem möglichen Wassergehalt zu entscheiden. — Die Bestimmung des Wassergehaltes gelang durch längeres Erhitzen des roten Merkaptans auf 85—95°.

Analyse:

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1032 g	0,0092 g H_2O

Berechnet für 1 H_2O: 0,0096 g H_2O.

Mit dieser Bestimmung stimmen die Analysenwerte überein, die sowohl mit primär erhaltenem als mit umkristallisiertem Merkaptan ausgeführt sind.

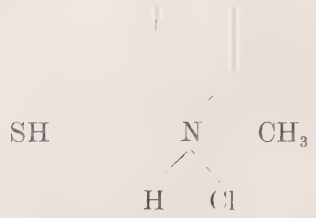
Analysen:

($C_{10}H_9SN$, H_2O = 193)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1264 g	v = 8,2 ccm N; t = 28°; b = 746 mm
0,1116 g	0,1400 g $BaSO_4$
0,1270 g	0,1526 g $BaSO_4$
0,1280 g	0,1562 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 7,25 %	6,95 %
S: 16,58 %	17,24 %
	16,51 %
	16,69 %

Salzsaures Salz des m-Merkaptans.



Um das salzsaure Salz des Merkaptans zu erhalten, verseift man das Benzoylderivat mit einer Mischung

von 1 Teil verdünnter und 3 Teilen konzentrierter Salzsäure und gibt nach einiger Zeit noch wenig konzentrierte Säure hinzu. Beim Stehen in der Kälte nach der Verseifung scheidet sich neben Benzoesäure das Merkaptan als salzsaures Salz ab und zwar zum weitaus größten Teil. Mit Äther und eventuell vorsichtig mit Alkohol gereinigt, stellt das Salz grüne und zum Teil sehr schön ausgebildete Rhomboëder dar. Das frisch dargestellte Salz schmilzt bei 270°. Beim Erhitzen zum Schmelzen tritt über 250° meistens schon etwas Sinterung ein; bei 270° schmilzt die Substanz unter plötzlicher Zersetzung, wobei sie sich tief grün färbt und Schwefelwasserstoff abspaltet. — Schon in der Kälte spaltet das Salz in Berührung mit Wasser Salzsäure ab.

Analyse:

($C_{10}H_9SN$, HCl = 211,6)

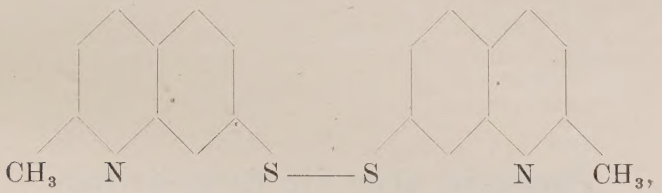
Angewandte Substanz:	Gefunden:
9,2960 g	0,3164 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 15,12%	15,03%

Natriummerkaptid und Disulfid.

Durch Auflösen des Merkaptans in Natronlauge erhält man eine gelbgefärbte Lösung des Na-Merkaptids, aus welcher bei starker Konzentration das Salz teilweise ausfällt.

Das Natriummerkaptid reagiert schnell mit Benzyl- und Benzoylchlorid.

In alkalischer Lösung wird das Merkaptan mit Ferricyankalium sofort zum Disulfid oxydiert:



welches in weißen Flocken, manchmal auch in kleinen Nadeln, ausfällt. Aus Alkohol oder Eisessig erhält man Kristalle vom F.P. 250°.

Analyse:
(des rohen Produktes)
($C_{20}H_{16}S_2N_2 = 348{,}2$)

Angewandte Substanz:	Gefunden:
0,1730 g	0,2224 g $BaSO_4$
Berechnet:	Gefunden:
S: 18,4%	17,66%.

Übersicht über die dargestellten Verbindungen.

ana-β-Bromchinolinthioverbindungen.	Schmelzpunkt.
1. $C_9H_5NBrSO_2 \cdot Cl$	82°
2. $C_9H_5NBrSO_2NH_2$	256°
3. Zinndoppelsalz	
4. $C_9H_5NBrS \cdot COC_6H_5$	173—174°
5. C_9H_5NBrSH	97°
6. $C_9H_5NBrSH \cdot HCl$	202°
7. $C_9H_5NBrS \cdot Na$	320°
8. $C_9H_5NBrS : S \cdot C_9H_5NBr$	151°
9. ortho: $C_9H_5NBrSO_2Cl$	130°
10. $C_9H_5NBrSO_2NH_2$	213°
11. Zinndoppelsalz	
12. $C_9H_5NBrSCOC_6H_5$	127°
13. C_9H_5NBrSH	85°
14. $C_9H_5NBrSNa$	320°
15. $C_9H_5NBrSH \cdot HCl$	162°
16. $C_9H_5NBrS \cdot SC_9H_5NBr$	267°
17. $C_9H_5NBrS \cdot CH_2C_5H_5$	169°
18. $C_9H_5NBrS \cdot C_6H_3(NO_2)_2$	252°
19. $C_9H_5NBrS \cdot CH_2NC_9H_6$	180°
20. $C_9H_5NBrS \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$	287°
21. meta-Chinaldinthioverbindungen:	
$C_9H_5NCH_3SO_2Cl.$	157°

22. dessen Einwirkungsprodukt mit $(NH_4)_2CO_3$ 219°
23. Zinndoppelsalz
24. $C_9H_5NCH_3S \cdot COC_6H_5$ 127°
25. $C_9H_5NCH_3S \cdot COC_6H_5 \cdot HCl$ 137° (213°)
26. $C_9H_5NCH_3 \cdot SH$, 1 aqu. 128°
27. $C_9H_5NCH_3 \cdot SH \cdot HCl$ 270°
28. $C_9H_5NCH \cdot S \cdot S \cdot C_9H_5NCH_3$ 250°

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br. (naturw.-mathemat. Abteilung) ausgeführt.

Herrn Professor Dr. A. Edinger für die Anregung zu dieser Arbeit und sein überaus freundliches Entgegenkommen zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.

Zugleich sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Gattermann, für das gütige Interesse bei meiner Arbeit und das stets bewiesene Wohlwollen zu danken.